

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

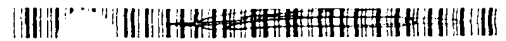
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 40 452 A 1

⑤ Int. Cl.⁶:
C 02 F 1/72
C 02 F 1/78
// B01J 23/42

⑲ Aktenzeichen: 196 40 452.5
⑳ Anmeldetag: 30. 9. 96
㉑ Offenlegungstag: 2. 10. 97

DE 196 40 452 A 1

⑥ Innere Priorität:

196 12 635.5 29.03.96

⑦ Anmelder:

Peter, Siegfried, Prof. Dr., 91080 Uttenreuth, DE

⑦a Vertreter:

Patentanwälte Dr. P. Weinhold und Partner, 80803
München

⑦b Erfinder:

Peter, Siegfried, Prof. Dr., 91080 Uttenreuth, DE;
Härtel, Georg, Prof. Dr.-Ing., 09599 Freiberg, DE;
Pongratz, Elmar, Dr.-Ing., 91074 Herzogenaurach, DE

⑤a Verfahren zur Naßoxidation von Abwasser

⑤b Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidationsbehandlung von Abwasser, das durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

a) Die Oxidationsbehandlung wird bei pH-Werten von 7 bis 14, bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 600°C und Drücken von 5 bis 700 bar durchgeführt, wobei die Dichte des Abwassers höher als 350 kg/m³ liegt;

b) zur Pufferung des pH-Wertes sind ausreichende Mengen an Alkali- bzw. Erdalkaliverbindungen anwesend, und

c) es wird eine Boratverbindung zur Korrosionsverhütung verwendet.

Dieses Verfahren eröffnet insbesondere die Möglichkeit, für die verwendeten Vorrichtungen kostengünstige Materialien ohne besondere Korrosionsfestigkeit einzusetzen.

DE 196 40 452 A 1

Bei der industriellen Produktion fallen häufig Abwässer an, die einer biologischen Abwasseraufbereitung aus zwei Gründen nicht unmittelbar zugeführt werden können. Die eine Ursache beruht darauf, daß im Wasser Stoffe enthalten sind, die für die Organismen, die zur biologischen Reinigung eingesetzt werden, toxisch sind und einen Ausfall des biologischen Abbauprozesses hervorrufen. Der zweite Grund besteht darin, daß ein Teil der im Abwasser vorliegenden Stoffe biologisch nicht abbaubar ist. In beiden Fällen muß vor der biologischen Aufbereitung ein chemischer Abbau der betreffenden Stoffe vorgesehen werden. Im allgemeinen wird man einem oxidativen Abbau der betreffenden Substanzen den Vorzug geben. In extremen Fällen ist eine durchgehende Oxidation der organischen und anorganischen Stoffe vorzusehen, wobei Kohlendioxid, Stickstoff, Schwefeldioxid und Metallsalze sowie Metalloxide die Endprodukte darstellen. Oft ist es jedoch wirtschaftlicher, die Oxidation nur soweit zu führen, daß die im Wasser vorhandenen Stoffe für die Organismen in einer biologischen Wasseraufbereitung verträglich und angreifbar werden.

Die Grundzüge der technischen Na₂O₂-Oxidation gehen auf ein Verfahren aus dem Jahre 1911 (Schwed. Pat. 34 941) zurück, bei dem Sulfit-Ablauge aus der Zellstoffproduktion bei 180°C in einem Autoklaven mit Druckluft behandelt wird. Seitdem wurde das Verfahren weiterentwickelt. Die heute bekannten Verfahren werden je nach Prozeßtemperatur meist zur Klärschlammkonditionierung oder zur Behandlung von schwer abbaubaren Organika eingesetzt. Bei der Schlammbehandlung genügen moderate Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck, um einen zufriedenstellenden Umsatz zu erzielen. Dadurch wird allerdings die Reaktionszeit bis in den Stundenbereich hinein verlängert. Bei höheren Temperaturen, wie sie z. B. für den Abbau von stabilen organischen Verbindungen nötig sind, kann zwar bei gleichbleibend hohem Umsatzgrad die Verweilzeit erheblich reduziert werden, die Werkstoffe sind aber durch die höhere Temperatur und den damit verbundenen Druck einer ungleich stärkeren Belastung vor allem durch Korrosion ausgesetzt.

Zur Beschleunigung des oxidativen Abbaus der im Abwasser vorhandenen organischen Stoffe wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Naheliegender ist die Erhöhung der Temperatur. So wird in US-P 2 665 249 vorgeschlagen, die Oxidation mit Luft bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 320°C durchzuführen. Infolge des Wasserdampfdruckes entstehen dabei Reaktionsdrucke im Bereich von 60 bis 150 Atmosphären.

Die Methode, die nach dem schwedischen Patent 143 765 zur Aufarbeitung von Zelluloseabwässern angewandt wurde, ist aufwendig, weil die Reaktionsgeschwindigkeit immer noch so gering ist, daß Druckapparate mit relativ großem Volumen erforderlich sind. Außerdem ist die hohe Korrosivität unter den angewendeten Bedingungen besonders in Anwesenheit von Halogenen ein Hindernis.

Das LOPROX-Verfahren ist auf die Zerstörung biologisch schwer abbaubarer Abwasserinhaltsstoffe ausgerichtet (Holzer, K. und Horak, O.: Abwasserbehandlung nach dem LOPROX-Verfahren, Chem.-Ing.-Techn., 64, Nr. 5, 436—438 (1992)). Als Oxidationsmittel dient reiner Sauerstoff, der direkt vor dem Reaktionseintritt zudosiert wird. Die Oxidation wird bei 120 bis 200°C und 3 bis 20 bar durchgeführt. Die Verweilzeit im Reak-

tor beträgt maximal 3 Stunden. Durch Zusatz von Chlornon-bildenden organischen Substanzen entsteht intermediär Wasserstoffperoxid, das in Anwesenheit von Fe²⁺-Ionen Fenton's Reagenz bildet und in Hydroxyl-Radikale zerfallen kann. Bei Prozeßtemperaturen bis 160°C wird zur Vermeidung von Korrosion als Reaktorwerkstoff emailierter Stahl eingesetzt. Bei höheren Temperaturen finden ein mit Titan/0,2% Palladium sprengplattierter Reaktor und ein aus dem gleichen Material bestehender Plattenwärmeaustauscher Verwendung.

Das VERTECH-Verfahren wurde Mitte der 70er Jahre aus dem Deep-Shaft-Verfahren weiterentwickelt (Mannesmann Anlagenbau:

VERTECH ein neues, umweltverträgliches Verfahren zur Klärschlammbehandlung; Info-Schrift 7210-000 4T 392, 1992). Das Besondere an dieser Prozeßvariante ist der unterirdische Tiefschachtreaktor, der vertikal in einem Bohrloch eingehängt wird. Die konzentrisch angeordneten Rohre haben eine Länge von 1200—1500 m und werden nach außen hin mit einem Betonmantel gesichert. Die für die Na₂O₂-Oxidation des Klärschlammes erforderlichen Drücke werden durch Ausnutzung des hydrostatischen Druckes des abwärts bzw. aufwärts strömenden Schlammes erzielt. Dadurch kann der Einsatz von Anlageteilen zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Prozeßdruckes entfallen. Die Oxidationsreaktion läuft bei maximal 290°C, 100 bar und einem pH-Wert von etwa 4 bis 5 innerhalb von wenigen Stunden ab. Dem Verfahren sind bei höheren Chlorid-Konzentrationen Grenzen gesetzt. Bei Verwendung von rostfreien Duplexstahl (VS 25 oder SM-25 CR) mit einem Nickel-Anteil von 4,5 Gew.-% und einem Chromgehalt von 22 Gew.-% darf die maximale Chlorid-Konzentration nicht mehr als 400 ppm betragen.

Seit Mitte der 80er Jahre wird eine Anlage zur Na₂O₂-Oxidation in großtechnischem Maßstab betrieben. Bei Temperaturen zwischen 200 und 310°C und Drücken bis 200 bar werden Prozeßabwässer unter Kupferkatalyse behandelt und Klärschlamm konditioniert. Als Reaktor kommt ein mit Titan plattierter Rohrreaktor zum Einsatz. Die Auskleidung reagiert sehr empfindlich auf unter Umständen auftretende reduzierende Bedingungen, da hierbei die vorhandene Passivschicht verloren geht. Die Wärmetauscherrohre sind ebenfalls aus Titan gefertigt. Durch Einsatz eines solchen Werkstoffes ist es möglich, die im Stundenbereich liegende Reaktion bei einem pH-Wert von 1 bis 2 ablaufen zu lassen. Der maximal zulässige Chlorid-Gehalt beträgt 50 g/l. Die Einhaltung dieses Wertes muß durch Zumischen von entsprechend weniger belasteten Wässern sichergestellt werden.

Ein weiteres Verfahren (DE-P 29 50 710) ist der einzige Na₂O₂-Oxidationsprozeß, der unter alkalischen Bedingungen (pH 9—11) arbeitet, wenn auch bisher lediglich als Laboranlage. Zur Einstellung des pH-Wertes wird dem Wasser vor der Reaktion z. B. NaOH, Ca(OH)₂ oder Na₂CO₃ zugesetzt. Während der Reaktion wird an mehreren Stellen im Reaktor erneut Alkali zudosiert, um den pH-Wert konstant zu halten. Die Reaktion läuft im Minutenbereich ab. Die Oxidationsreaktion läuft bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C und einem Druck von maximal 180 bar ab und kann durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden. Das behandelte Abwasser kann in einer anschließenden Umkehrosmose weiter aufbereitet werden.

Die Löslichkeit von organischen Komponenten im Wasser kann durch Ausdehnung der Reaktionsbedin-

gungen in den überkritischen Bereich des Wassers erhöht werden. Gleichzeitig wird die Hemmung des Stofftransportes an der Phasengrenzfläche beseitigt. Diesen Effekt macht sich der MODEC-Prozess zunutze. Letzterer ist eine Weiterentwicklung des Ende der 70er Jahre konzipierten MODAR-Prozesses (US-P 4 338 199 und US-P 4 543 190). Bei diesem Verfahren werden Organika binnen Sekunden unter überkritischen Bedingungen des Wassers bei 400°C und darüber und Drücken von 220 bar und darüber oxidiert.

Feststoffe und organisches Material in einem Konzentrationsbereich zwischen 3 und 20 Gew.-% werden nach dem Mischen mit Wasser durch eine Hochdruckdosierpumpe auf Betriebsdruck gebracht. Unter Druck stehender Flüssigsauerstoff wird in einem Wärmetauscher auf Umgebungstemperatur erwärmt, mit dem Abfall vermischt und im Vorheizser des Reaktors auf etwa 300°C erhitzt. Organische Bestandteile werden anschließend im unbeheizten Rohrreaktor nahezu adiabatisch oxidiert. Dabei wird Reaktionswärme frei, die die Temperatur am Reaktorende auf etwa 600°C ansteigen läßt. Im Produktkühler werden die entstandenen Stoffe auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Anschließend werden gasförmige, flüssige und feste Bestandteile voneinander getrennt. Das entstehende Gas (im wesentlichen Kohlendioxid) wird verflüssigt und einem Vorratsbehälter zugeführt.

Die Verfahren der überkritischen NaBOxidation, MODEC und EWT (Eco Waste Technologies: Supercritical Water Oxidation; Information Package, Austin, 1995) eingeschlossen, eignen sich nicht zur Behandlung von Abwässern mit hohem Halogengehalt, weil unter den Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von Halogenen schwere Korrosionsschäden an den Apparaturen entstehen. Die mit der Oxidation von Organika im überkritischen Wasser verbundenen Korrosionsprobleme sind von verschiedenen Forschergruppen eingehend untersucht worden (Caruana, C.: Supercritical Water Oxidation Aims for Waste-Water Cleanup, Chem. Eng. Prog., 4, 10-18, 1995), konnten aber bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst werden.

In EP-A 257 983 wird zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die Verwendung von Katalysatoren vorgeschlagen. Der Katalysator besteht aus einer Mischung von Oxiden von Ti, Si oder Zr als Trägermaterial. Auf dem Träger wird ein Metall aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, W, Cu, Ce, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru und Ir oder eine Verbindung eines solchen Metalles niedergeschlagen. Das Trägermaterial kann dabei die verschiedensten Formen haben, wie beispielsweise Ringe, Sättel, Perlen, Kügelchen, Honigwaben, Granulate, gebrochene Partikel usw. Gearbeitet wird wahlweise im Wirbelbett oder Festbett. Auf diese Weise werden die Reaktionszeiten auf Werte von 6 bis 120 Minuten bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 370°C herabgesetzt. Der bevorzugte pH-Bereich ist 9 bis 10, obwohl auch im sauren Bereich gearbeitet werden kann. Die Belastungen des Prozesses durch Korrosion sind jedoch erheblich.

Vergleicht man die verschiedenen Verfahren miteinander, so stellt man fest, daß kein Verfahren existiert, welches eine Behandlung belasteter Abwässer mit einer kurzen Verweilzeit erlaubt und bei dem darüberhinaus auch in Anwesenheit von Halogenen in größerer Konzentration die Korrosionsprobleme soweit beherrscht werden, daß der Einsatz kostengünstiger, schweißbarer Werkstoffe, wie konventioneller Edelstahl, möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist also die Schaffung eines Verfahrens zur Behandlung belasteter Abwässer, wel-

che auch Halogene in größerer Konzentration enthalten können, wobei solche Verfahrensbedingungen ausgewählt werden können, bei denen kurze Verweilzeiten im Reaktor möglich sind. Ferner soll die Möglichkeit bestehen, für die verwendeten Vorrichtungen kostengünstige Materialien ohne besondere Korrosionsfestigkeit einzusetzen und wirtschaftliche Verfahrensbedingungen einzuhalten. Das erfindungsgemäß behandelte Abwasser muß geeignet sein, danach ohne Schwierigkeiten einer biologischen Aufarbeitung unterzogen zu werden, sofern dieses beabsichtigt ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oxidationsbehandlung von Abwasser bei erhöhten Temperaturen und Drücken und einem basischen pH-Wert, das durch die Merkmale gekennzeichnet ist:

- a) Die Oxidationsbehandlung wird bei pH-Werten von 7 bis 14, bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 600°C und Drücken von 5 bis 700 bar durchgeführt, wobei die Dichte des Abwassers höher als 350 kg/m³ liegt;
- b) zur Pufferung des pH-Wertes sind ausreichende Mengen an Alkali- bzw. Erdalkaliverbindungen anwesend, und
- c) es wird eine Boratverbindung zur Korrosionsverhütung verwendet.

Die Oxidation erfolgt also im alkalischen Bereich bei pH-Werten von 7 bis 14, insbesondere von 8 bis 10. Unter diesen Bedingungen ist der Korrosionsschutzsatz ausreichend wirksam, und andererseits werden organisch gebundene Halogene bei der Oxidation im alkalischen Bereich in die entsprechenden Halogen-Ionen übergeführt. Es besteht nicht die Gefahr der Entstehung von komplizierten organischen Halogen-Verbindungen wie bei der Verbrennung.

Damit auch während der gesamten erfindungsgemäßen Oxidationsbehandlung der genannte pH-Bereich aufrechterhalten wird, wird in Anwesenheit von Alkali- bzw. Erdalkaliverbindungen gearbeitet. Zu diesem Zweck wird dem Abwasser zweckmäßig mindestens eine stöchiometrische Menge an Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen, insbesondere Erdalkalihydroxide (bezogen auf das entstehende Kohlendioxid und freiwerdenden Halogene) zugesetzt. Besonders bevorzugt sind Kaliumcarbonat und insbesondere Calciumhydroxid. Erfindungsgemäß bleibt auf diese Weise der Kohlendioxidpartialdruck gering. Die Gefahr einer Beeinträchtigung des Reaktionsablaufs durch das bei der Oxidation gebildeten Kohlendioxids wird so vermindert.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung werden dem Abwasser nach dem Abfiltrieren etwaiger Erdalkalisulfate eine zur Bindung des bei der Oxidation entstehenden Kohlendioxids und freiwerdender Halogene notwendige Mengen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden zugegeben.

Bei Verwendung von ausreichenden Mengen an Calciumhydroxid zur Pufferung des pH-Wertes geht dieses parallel zur Ausfällung der Calciumionen in Lösung. Auf diese Weise bleibt die Konzentration an Calciumionen und der pH-Wert von etwa 9 bis 10 konstant.

Die Wahl der bei der erfindungsgemäßen Oxidationsbehandlung verwendeten Druck- und Temperaturbedingungen geschieht in der Weise, daß die Dichte des Abwassers höher als 350 kg/m³, vorzugsweise höher als 360 kg/m³, liegt. Die entsprechende Einstellung dieser Parameter in dem jeweiligen Einzelfall kann von jedem Fachmann routinemäßig vorgenommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann allgemein bei einem Temperaturbereich von 150 bis 600° und Drücken von 5 bis 700 bar durchgeführt werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß man vorzugsweise bei solchen Bedingungen arbeitet, daß die Dichte des Abwassers hoch genug ist, die zur Korrosionsverhütung verwendete Boratverbindung aufzulösen und eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Dafür ist ein Temperaturbereich dicht unterhalb bis dicht oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers am besten geeignet, d. h. also eine Temperatur von etwa 300 bis 460°C. Ein besonders bevorzugter Temperaturbereich ist 340 bis 430°C. Es kann auch im überkritischen Gebiet des Wassers, z. B. bei Temperaturen von etwa 400 bis 500° und Drücken von etwa 250 bis 400 bar gearbeitet werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Oxidationsmittel sind z. B. Wasserstoffperoxid, Ozon, Carosche Säure oder reiner Sauerstoff. Sofern komprimierte sauerstoffhaltige Gase, die beispielsweise ein Sauerstoffgehalt von etwa 40 Vol.-% aufweisen können, oder Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft, eingesetzt werden, ist die gleichzeitige Verwendung eines Katalysators zweckmäßig, damit eine zufriedenstellend hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird.

Zweckmäßigerweise wird das Oxidationsmittel nicht in einer Portion zu Beginn der Reaktion zugesetzt. Vielmehr hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß das Oxidationsmittel dem Abwasser, welches bereits einen Zusatz an Alkali- bzw. Erdalkaliverbindung(en) und den Korrosionsschutzzusatz enthält, abschnittsweise nach und nach zuzusetzen.

Der Verbrauch an dem Oxidationsmittel kann erheblich vermindert werden, wenn der Abbau der Schadstoffe nur bis zur Verträglichkeit für die biologische Aufbereitung durchgeführt wird.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Boratverbindung zur Korrosionsverhütung. Es wurde gefunden, daß Alkaliborate besonders gute Ergebnisse hinsichtlich des Korrosionsschutzes ergeben. Konzentrationen dieses Korrosionsschutzzusatzes im Reaktionsgemisch von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3 Gew.-% geben gute Ergebnisse.

Die inhibierende Wirkung von Alkaliboraten ist besonders dann effizient, wenn Calciumhydroxid zugegeben ist. Überraschenderweise ergab sich, daß bei der Zugabe von Calciumhydroxid der Korrosionsschutz des gelösten Borats erhalten bleibt, obwohl die Löslichkeit von Calciumboraten im alkalischen Bereich in der Literatur als sehr gering bezeichnet wird. Wird dem Wasser Calciumhydroxid im Überschuß als Puffer zugesetzt, so stellt sich ein konstanter pH-Wert von etwa 9–10 ein. Sogleich entwickelt sich eine vor Korrosion schützende Schicht auf der Metalloberfläche. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der Verwendung entsprechend großer Mengen an alkalischer Verbindung die bei der Oxidation der organischen Materialien gebildete Kohlensäure und evtl. gebildete Halogenionen abgefangen werden. Somit bleibt bei der eben beschriebenen Ausführungsform der pH-Wert konstant bei etwa 9.

Zur Beschleunigung der oxidativen Umsetzung der anwesenden Verunreinigungen des Abwassers kann ein Oxidationskatalysator eingesetzt werden, insbesondere wenn ein Oxidationsmittel mit geringem Oxidationspotential verwendet wird oder schwer abbaubare Verbindungen vorliegen. Zweckmäßig werden Katalysatoren

auf der Grundlage von einem oder mehreren Element(en) der achten Gruppe des periodischen Systems bzw. Mangan, Kupfer, Lanthaniden oder Verbindung(en) oder Salz(en) dieser Elemente verwendet. Bevorzugte Katalysatoren sind Trägerkatalysatoren, bei denen ein Metall oder eine Verbindung der achten Gruppe des periodischen Systems oder Gemische davon auf einem Träger niedergeschlagen worden sind, oder Palladium- bzw. Platin-Träger-Katalysatoren. Es kann beispielsweise jedoch auch dem Abwasser ein Eisensalz in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% als Katalysator zugesetzt werden.

Allgemein wird erfindungsgemäß eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, so daß bei einem Reaktionsraum von relativ geringem Volumen eine kontinuierliche Prozeßführung realisierbar ist. Die Halbwertszeit der Reaktion liegt zweckmäßig im Bereich von wenigen Minuten oder darunter.

Bei der erfindungsgemäßen Oxidationsbehandlung gehen organisch gebundene Halogene in die betreffenden Ionen über und werden unter Salzbildung gebunden. Die Bildung von Dioxinen oder anderen organischen Halogenverbindungen ist bei der oxidativen Hydrolyse nicht zu erwarten.

Die erfindungsgemäße Oxidationsbehandlung kann in Reaktoren aus kostengünstigen schweißbaren Werkstoffen, wie konventioneller Edelstahl erfolgen, ohne daß Korrosionsprobleme auftreten. So konnten bei Apparaturen aus Werkstoffen wie Edelstahl 1.4541 und 1.4571 auch nach einem Zeitraum von mehreren Monaten keine Anzeichen an Korrosion entdeckt werden, obwohl das Medium 100 g/l Natriumchlorid enthielt.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Abwasser aus einer biotechnologischen Anlage, das folgendermaßen charakterisiert ist: TOC 27 600 mg/l, Abdampfdruckstand 94 200 mg/l, Glührückstand 53 800 mg/l, Ammoniumacetat 30 000 mg/l, Ammoniak 20 000 mg/l, Kaliumsulfat 20 000 mg/l, KBF₄ 2 000 mg/l, wurden bei 340°C mit Wasserstoffperoxid zur Reaktion gebracht. Die zugesetzte Menge an Wasserstoffperoxid betrug das 1,5-fache der stöchiometrisch zur Umsetzung des im Abwasser vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlendioxid erforderlichen Menge. Weiterhin wurde dem Abwasser 2 Gew.-% KBO₂ als Korrosionsschutzmittel zugesetzt. In das Abwasser wurde eine solche Menge an Calciumhydroxid eingebracht, die dem stöchiometrisch 1,5-fachen zur Bindung des bei der Oxidation entstehenden Kohlendioxids entspricht. Während des gesamten Reaktionsablaufs blieb so der pH-Wert des Reaktionsgemisches konstant bei pH 9. Abwasser und Wasserstoffperoxid (35%) wurden getrennt dem Reaktor zugepumpt und am Reaktoreingang gemischt. Beide Eduktströme passierten jeweils getrennt einen Wärmetauscher, in welchem sie auf Reaktionstemperatur vorgeheizt wurden. Im Reaktor stellte sich ein Druck von etwa 110 bar ein (etwa dem Wasserdampfdruck entsprechend). Nach Zupumpen des Reaktionsgemisches stieg die Temperatur im Reaktor innerhalb von etwa 0,5 Minuten von 340 auf 360°C an und fiel danach schnell ab und erreichte nach etwa 2 Minuten den Ausgangswert. Der CBS-Wert nahm durch die Oxidation von 45000 mg/l auf 9 000 mg/l ab, der TOC-Wert von 27 000 mg/l auf 1000 mg/l. Anzeichen von Korrosion konnten an dem aus Edelstahl (Werkstoff Nr. 1.4571) gefertigten

tigten Reaktor nicht beobachtet werden.

Beispiel 2

Ein Abwasser mit einer Belastung, die durch folgende Werte charakterisiert ist: TOC 20 000 mg/l, Abdampfrückstand 120 000 mg/l, Glührückstand 80 000 mg/l, CSB-Wert 30 000 mg/l, wurden bei 300°C mit Wasserstoffperoxid (35%) zur Reaktion gebracht. Die zugesetzte Menge an Wasserstoffperoxid betrug das 1,2-fache des stöchiometrisch zur Umsetzung des im Abwasser vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlendioxid erforderlichen Menge. Weiterhin wurden dem Abwasser 5 Gew.-% Natriumtetraborat als Korrosionsschutzmittel und NaOH in einer Menge, die dem stöchiometrisch zur Bindung des bei der Oxidation entstehenden Kohlendioxids entspricht, zugesetzt. Während des Reaktionsablaufes ging der pH-Wert von 11 auf 9 zurück. Außerdem wurde ein Katalysator in den Reaktor eingefüllt, der aus Pt bestand, welches auf Keramikugeln niedergeschlagen war. Abwasser und Wasserstoffperoxid wurden getrennt in den Reaktor gepumpt und am Reaktoreingang gemischt.

Beide Eduktströme passierten jeweils getrennt einen Wärmetauscher. Das Abwasser wurde auf 400°C vorgeheizt, das Wasserstoffperoxid auf 200°C. Im Reaktor stellte sich bei 300°C ein Druck von etwa 110 bar ein (etwa dem Wasserdampfdruck entsprechend). Die Temperatur des Reaktionsgemisches betrug zunächst 350°C und fiel nach 1 Minute schnell auf etwa 290°C (etwa nach 2 Minuten erreicht) ab und nahm danach die Reaktortemperatur von 300°C an. Der CSB-Wert nahm durch die Oxidation auf 4 000 mg/l ab, der TOC-Wert auf 500 mg/l. Anzeichen von Korrosion konnten an dem aus Edelstahl (Werkstoff 14571) gefertigten Autoklaven nach Abkühlen und Öffnen nicht beobachtet werden.

Beispiel 3

Ein schwer abbaubares, an Stickstoffverbindungen reiches Abwasser mit einem TOC-Wert von 93 600 mg/l und einem Chloridgehalt von 10 000 mg/l und einer Leitfähigkeit von 28 000 µS/cm wurde mit 15 g/l KBO_2 und 50 g/l Ca(OH)_2 versetzt und anschließend mit dem 2,5-fachen Überschuß an Wasserstoffperoxid, bezogen auf den TOC-Wert, bei 330°C und 150 bar in einem Rohrreaktor zur Reaktion gebracht. Die Verweilzeit im Reaktor betrug 4 Minuten. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches betrug zu Beginn 10 zu Ende der Reaktion 9. Nach 4 Minuten Verweilzeit im Reaktor hatte der TOC-Wert um etwa 50% des Anfangswertes abgenommen. Das so behandelte Wasser wurde auf seine biologische Verträglichkeit geprüft. Der weitere biologische Abbau verlief normal. Nach wenigen Tagen wurde ein Gesamtabbau des TOC-Wertes um 92% festgestellt. Damit wurde gezeigt, daß es nicht unbedingt erforderlich ist, den oxidativen Abbau bis zur weitgehenden Verminderung des TOC-Wertes zu treiben. Die biologische Verträglichkeit und damit die Voraussetzung zur Weiterbehandlung in einer vorhandenen biologischen Abwasseraufbereitungsanlage kann schon mit relativ geringer oxidativer TOC-Verminderung erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidationsbehandlung von Abwasser unter Verwendung eines Oxidationsmittels

bei erhöhten Temperaturen und Drücken, gekennzeichnet durch die Merkmale:

- a) Die Oxidationsbehandlung wird bei pH-Werten von 7 bis 14, bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 600°C und Drücken von 5 bis 700 bar durchgeführt, wobei die Dichte des Abwassers höher als 350 kg/m³ liegt;
- b) zur Pufferung des pH-Wertes sind ausreichende Mengen an Alkali- bzw. Erdalkaliverbindungen anwesend, und
- c) es wird eine Boratverbindung zur Korrosionsverhütung verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Abwasser mindestens stöchiometrische Mengen an Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen, insbesondere Erdalkalihydroxide, bezogen auf das entstehende Kohlendioxid und frei werdende Halogene zugesetzt werden und danach die Oxidation durchgeführt wird.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Abwasser zur Pufferung des pH-Wertes Calciumhydroxid oder Kaliumcarbonat zugesetzt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Abwasser nach Abfiltrieren etwaiger Erdalkalisulfate soviel an Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden zugesetzt werden, daß das bei der Oxidation entstehende Kohlendioxid und frei werdende Halogene gebunden werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsbehandlung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel durchgeführt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsbehandlung unter Verwendung von einem komprimierten Gas mit einem Sauerstoffgehalt von 40 Vol.% als Oxidationsmittel durchgeführt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsbehandlung unter Verwendung von komprimiertem reinen Sauerstoff durchgeführt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsbehandlung unter Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel durchgeführt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Anwesenheit eines Katalysators auf der Grundlage von einem oder mehreren Element(en) der achten Gruppe des periodischen Systems bzw. Mangan, Kupfer, Lanthaniden oder Verbindung(en) oder Salz(en) dieser Elemente gearbeitet wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Abwasser ein Eisensalz in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.% als Katalysator zugesetzt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Palladium oder Platin verwendet wird, das auf einem Träger niedergeschlagen ist.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Metall oder eine Verbindung der achten Gruppe des periodischen Systems oder Gemische

davon verwendet werden, die auf einem Träger niedergeschlagen sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65